

Startersysteme II

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Startersystem für die Polymerisation von ungesättigten Monomeren in nicht-wässrigen Lösungsmittel, vorzugsweise von Acrylaten und deren Derivaten. Weiterhin wird ein Polymerisationsverfahren und die Verwendung bestimmter Mischungen als Startersysteme beschrieben.

Die Polymerisation ungesättigter Monomere stellt eines der grundsätzlichen Reaktionstypen in der technischen Chemie dar und dient zur Herstellung einer Vielzahl von Zwischen- und Endprodukten. In der Regel werden die Monomere in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst und im Falle radikalischer Reaktionen mit entsprechenden Radikalinitiatoren gestartet.

Derartige Reaktionen sind aus dem Stand der Technik bekannt. In der Regel wird Wasser als Lösungsmittel eingesetzt, sofern dies bei den gewünschten Monomeren möglich ist. In diesem Zusammenhang sei auf die Offenbarung der EP-A-778 290 verwiesen, die weitere allgemeine Angaben zu derartigen Reaktionen offenbart.

Im Bereich nicht-wässriger Systeme sind ebenfalls Polymerisationsreaktionen weit bekannt. Allerdings tritt bei der Polymerisation häufig ein Temperaturproblem auf. Die Exothermie der Polymerisationsreaktion reicht beispielsweise bei der Polymerisation von Acrylsäure aus, das System auf 250 °C und höher zu erwärmen. Selbst bei relativ schweren Stearylacrylat wird eine Erwärmung auf mehr als 50 °C verursacht. Die hohe Temperatur, die häufig schubweise anfällt und durch äußere Kühlung nicht hinreichend schnell abgeführt werden kann, führt zu einem unerwünscht starken Sieden des Reaktionsansatzes. Durch die ungleichmäßigen Reaktionsbedingungen kommt es zu einer geringeren Reproduzierbarkeit der Polymerenherstellung, wobei häufig unterschiedliche Monomere co-polymerisiert werden. Um dieses Problem technisch zu lösen, wird bislang in der Praxis das Monomer kontinuierlich nachdosiert und gleichzeitig die Reaktionstemperatur kontrolliert. Dies bedeutet einen erheblichen zeitlichen und technischen Aufwand. Es besteht daher schon seit langem Bedarf, die Polymerisationsreaktion so starten zu können, dass die o.g. Nachteile vermieden werden können.

Es war daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die Polymerisation von Monomeren in nicht wässrigen Lösungsmitteln so zu gestalten, dass Exothermieschübe, die den Ansatz über den Siedepunkt darin enthaltener Komponenten wie Monomere und/oder Lösemittel erhitzten würden, vermieden und eine möglichst einfache Reaktionsführung ermöglicht wird.

Es wurde gefunden, dass durch Einsatz bestimmter Startersysteme die oben gestellte Aufgabe gelöst werden kann.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Startersystem für die Polymerisation ungesättigter Monomere in nicht wässrigen Medien, wobei die Startersysteme enthalten müssen mind. die Komponente a), eine Peroxid-Verbindung in Mengen von 0,02 bis 7 Gew.-%, b) organische Hydrazinderivate in Mengen von 0,005 bis 3 Gew.-% und schließlich c) Übergangsmetallionen in Mengen von 2 bis 1000 ppm. Die Mengenangaben beziehen sich in diesem Fall jeweils auf das Gesamtsystem aus Monomer, Lösungsmittel und Startersystem.

Prinzipiell sind ähnliche Systeme bereits aus dem Stand der Technik bekannt, wie beispielsweise der EP 0 550 087, die aber schäumbare und härbare Polyesterzusammensetzungen beschreibt, welche neben einem flüssigen ungesättigten Polyesterharz noch ein monosubstituiertes Sulfonylhydrazin als Treibmittel für das Harz sowie mind. ein organisches Metallsalz als primären Promotor für das organische Peroxidhärtungsmittel enthalten müssen.

Im Gegensatz zur vorliegenden Erfindung geht die Lehre der EP-A-0 550 087 nicht von niedermolekularen Monomeren aus, sondern setzt ein ungesättigtes flüssiges Polyesterharz, also bereits ein Polymer für die Reaktion ein. Weiterhin offenbart die Schrift keine Lösungspolymerisation, bei dem die Monomere zunächst gelöst und dann zur Reaktion gebracht werden.

Das erfindungsgemäße Startersystem enthält zunächst zwingend eine Peroxidverbindung a), die während der Reaktion Radikale freisetzt, welche in bekannter Weise die eigentliche Polymerisationsreaktion in Gang setzen. Geeignete Peroxide sind beispielsweise gesättigte aliphatische Hydroperoxide, olefinische Hydroperoxide, Arylalkylhydroperoxide, Hydroperoxide von cycloaliphatischen und heterocyclischen organischen Molekülen, Dialkylperoxide, Hydroxyalkylperoxide, Polyalkylenperoxide, Peroxyacetale, Methylhydroperoxide, Ethylhydroperoxid, ter.-Butylhydroperoxide, dimeres

Benzaldehydperoxyde, dimeres Benzophenonperoxyde, dimeres Acetonperoxid und Methylmethyleketonhydroperoxid. Besonders bevorzugt sind allerdings als Komponente a) Methylmethyleketonperoxid und besonders das Cumolhydroperoxid.

Die Peroxidverbindungen a) sind in Mengen von 0,02 bis 7 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtansatz enthalten, wobei vorzugsweise Mengen im Bereich von 0,1 bis 1 Gew.-% ausgewählt sind.

Es ist dem Fachmann bekannt, dass die oben aufgeführten Peroxide in der Regel nicht als Reinsubstanzen erhältlich sind sondern sich in unterschiedlichen Formulierungen im Handel befinden. Vorzugsweise werden sie in geeigneten organischen Lösungsmitteln gelöst und kommen dann als mehr oder weniger konzentrierte Mittel auf den Markt. Die vorzugsweise eingesetzten Peroxide sind Alkyloxyperoxide, wie oben beschrieben, sowie insbesondere das Cumolhydroperoxid, wobei vorzugsweise solche Substanzen ausgewählt sind, die in der Regel bereits bei 15 °C, vorzugsweise aber bei 20 bis 50 °C aktiviert werden können und so die eigentliche Polymerisationsreaktion starten.

Neben der Komponente a) enthält das Startersystem zwingend ein organisches Hydrazinderivat in Mengen von 0,005 bis 3 Gew.-%. Die Komponente b) dient als Polymerisationsbeschleuniger, wobei unter organischen Hydrazinderivaten vorzugsweise Verbindungen der allgemeinen Formel $R^1\text{-NH-NH-CO-R}^2$ verstanden werden, in der R^1 Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkenyl, Cycloalkenyl sowie R^2 Wasserstoff Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Cycloalkenyl, Aryl, Alkoxy, Aryloxy, Carbonyl, einer Aminogruppe oder einen mit Schwefel substituierten Arylrest bedeuten.

Besonders geeignet sind weiterhin insbesondere Verbindungen der Formel $RSO_2\text{-NH-NH}_2$, wobei R ein Hydrocarbylradikal, ausgewählt aus den Gruppen C₁-C₁₂ Alkyl, C₅-C₆, Cycloalkyl, C₇-C₁₀ Arylalkyl, Phenyl-, Naphtyl- oder substituierter Phenylrest sein kann. Besonders vorteilhaft sind Sulfonylhydrazide, in denen R für einen C₂-C₄ Alkyl-, Benzyl- oder Phenylrest, ggf. substituiert mit Chlor oder C₁-C₁₂ Alkyl steht.

Beispiele für geeignete Sulfonylhydrazide sind Methansulfonylhydrazid, Methansulfonylhydrazid, Propansulfonylhydrazid, N-Butansulfonylhydrazid, sek.-Butansulfonylhydrazid, tert.-Butansulfonylhydrazid, Isobutansulfonylhydrazid, Pentan-

sulfonylhydrazid, Hexansulfonylhydrazid, Heptansulfonylhydrazid, Octansulfonylhydrazid, Nonansulfonylhydrazid, Decansulfonylhydrazid, Dodecanolsulfonylhydrazid, Cyclopentansulfonylhydrazid, Cyclohexansulfonylhydrazid, Benzensulfonylhydrazid, Naphtalen-sulfonylhydrazid, Toluolsulfonylhydrazid, Ethylbenzylsulfonylhydrazid, Dimethylbenzolsulfonylhydrazid, Butylbenzolsulfonylhydrazid, Hexylbenzolsulfonylhydrazid, Octylbenzensulfonylhydrazid, Decylbenzolsulfonylhydrazid, Ethoxybenzolsulfonylhydrazide und andere dem Fachmann bekannte Verbindungen aus dieser Klasse. Besonders bevorzugt ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung Acetylphenylhydrazid oder Toluolsulfonsäurehydrazid als Komponente b) in den Startersystemen auszuwählen.

Die Komponente b) ist vorzugsweise in Mengen von 0,03 bis 0,3 Gew.-% im Startersystem enthalten.

Als weitere zwingende Komponente c) werden Übergangsmetallionen in Mengen von 1 bis 1000 ppm eingesetzt. Bevorzugte Ionen stammen vom Kupfer, Vanadium, Molybdän, Kobalt oder Eisen ab. Besonders bevorzugt ist es, die Ionen in Form ihrer organischen Anionen, vorzugsweise die Salze organischer Säuren einzusetzen, wobei geeignete organische Säuren in diesem Zusammenhang 2 bis 20 Kohlenstoffatome enthalten und ausgewählt sind aus der Gruppe Essigsäure, Propionsäure, 2-Ethylhexansäure, Hexansäure, Octansäure, Ölsäure, Oleinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Naphtalinsäure. Weiterhin sind Komplexe derartiger Salze mit Acetoaceton geeignet.

Ganz besonders bevorzugt ist der Einsatz von Kupfersalzen als Komponente c), wobei dieses vorzugsweise in Form eines Kupfernaphtenats eingesetzt werden sollte. Bevorzugte Mengen bezüglich der Komponente c) sind 3 bis 15 ppm Kupferionen.

Als nicht wässriges Lösungsmittel für die erfindungsgemäßen Polymerisationsreaktionen eignen sich vorzugsweise flüssige Kohlenwasserstoffe, insbesondere flüssige aromatische Kohlenwasserstoffe und ganz besonders Toluol oder Xylol. Es können aber auch Mischungen derartiger Lösungsmittel mit anderen Kohlenwasserstoffen, wie sie beispielsweise von der Firma Exxon unter der Marke Solvesso® vertrieben werden, im Rahmen der vorliegenden technischen Lehre eingesetzt werden.

Die vorliegende Reaktion betrifft die Umsetzung von bestimmten ungesättigten Monomeren im Sinne einer radikalischen Polymerisation. Die Monomere sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe der Acrylsäure und deren Derivate sowie Styrol. Zur Gruppe der Acrylsäure und deren Derivate zählt auch die Methacrylsäure, Methacrylsäureester und weitere derartige Substanzen. Es ist auch möglich, mehrfach ungesättigte Monomere einzusetzen, besonders bevorzugt ist aber die Verwendung des vorliegenden Startersystems zur Polymerisation einfacher ungesättigter Monomere.

Die Verwendung von ungesättigten Harzen, wie im Falle der oben zitierten EP-A-0 550 087 ist von der vorliegenden technischen Lehre ausgeschlossen.

Die eigentliche Polymerisation erfolgt, wie dem Fachmann bekannt, zunächst durch Lösen der Monomere in dem nicht wässrigen Lösungsmittel und anschließenden Zusatz des Startersystems. Im Rahmen der vorliegenden technischen Lehre ist es möglich, sowohl den Monomeren als auch dem Startersystem Toluol zuzusetzen und so auf die aufwendige und teure Nachdosierung zu verzichten. Aufgrund der besonderen Eigenschaften des erfindungsgemäßen Startersystems erhöht sich die Temperatur beim Start der Polymerisationsreaktion auf max. 80 °C oder darunter, vorzugsweise sogar auf unter 70 °C. Sie bleibt jedenfalls unter dem Siedepunkt des verwendeten Lösemittels und der eingesetzten Monomeren, wodurch eine aufwändige Rückflusskühlung zur Kondensation der ansonsten gebildeten Dämpfe unterbleiben kann.

In diesem Startersystem- und im-Verfahren-zur Polymerisation von ungesättigten Monomeren, wobei man die oben beschriebenen Startersysteme einsetzt, betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung von Mischungen der Komponenten a) bis c), wie oben beschrieben, zum Starten von Polymerisationsreaktionen ungesättigter Monomere und nicht wässrigen Lösungsmittel.

Das hier beschriebene Verfahren ermöglicht es einfach und reproduzierbar, Polymerate ungesättigter Monomere herzustellen. Die Nachteile, wie oben beschrieben, treten in der Regel nicht auf.

Die erfindungsgemäß hergestellten Polymere, insbesondere auf Basis von Acrylsäure und dessen Derivaten eignen sich für eine Vielzahl technischer Anwendungsgebiete.

Schätzungsweise können Sie als Prozeßchemikalien im Bereich Oilfield und Mining eingesetzt werden.

Beispiel

500 g Behenylacrylat (Acrylate 22-45 der Firma Cognis) wurden bei 65 °C aufgeschmolzen und mit 120 g Toluol versetzt. Unter Überleiten eines leichten Stickstoffstroms wurde die Mischung auf 35°C abgekühlt. Unter Rühren wurden nacheinander 1,3 g Acetylphenylhydrazid, 3,8 g Cumolhydroperoxid (CUHP-80; 80%ig in Cumol; Peroxid-Chemie) sowie 0,4 g einer 1%igen Lösung von "Soligen Kupfer 8" der Firma Borchers (Kupfernaphtenat gelöst in Testbenzin; Kupfergehalt: 8%) in Toluol zugegeben. Die Ansatztemperatur steigt innerhalb von wenigen Minuten auf ca. 70°C. Nach Beendigung des Temperaturanstieges wurde der Ansatz auf 80°C erhitzt und noch für eine weitere Stunde bei dieser Temperatur belassen. Anschließend wurde abgekühlt und das Polymerisat in an sich üblicher Weise erhalten.

Der Steigschmelzpunkt der erhaltenen Polymerenlösung nach der DGF-Einheitsmethode C-IV 3a (52), beträgt 32 °C. Ihre Brookfieldviskosität, gemessen bei 50 ° mit RVT-Spindel 4 bei 20 UpM beträgt 600 mPas.

Patentansprüche

1. Startersystem für die Polymerisation ungesättigter Monomere in nicht-wässerigen Medien, enthaltend mindestens
 - a) Peroxid-Verbindungen in Mengen von 0,02 bis 7 Gew.-%
 - b) organische Hydrazin-Derivate in Mengen von 0,005 bis 3 Gew.-%
 - c) Übergangsmetallionen in Mengen von 1 bis 1000 ppm mit der Maßgabe, daß sich die Gewichtsangaben auf den gesamten Ansatz, d.h. Monomere, nicht-wässeriges Medium und Startersystem beziehen.
2. Startersystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Peroxidverbindungen ausgewählt sind aus der Gruppe der Methylethylketonperoxide und Cumolhydroperoxide.
3. Startersystem nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente a) in Mengen von 0,1 bis 1 Gew.-% enthalten ist.
4. Startersystem nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß, die Komponente b) ausgewählt ist aus der Gruppe Acetylphenylhydrazid oder Toluolsulfonsäurehydrazid.
5. Startersystem nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente b) in Mengen von 0,03 bis 0,3 Gew.-% enthalten ist.
6. Startersystem nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente c) ausgewählt ist aus den Ionen von Kupfer, Vanadium, Molybdän, Kobalt oder Eisen.
7. Startersystem nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente c) Kupferionen ausgewählt sind.
8. Startersystem nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als nicht-wässeriges Lösungsmittel ein aromatischer Kohlenwasserstoff, vorzugsweise Toluol oder Xylol ausgewählt sind.

9. Startersystem nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Monomere Acrylsäure, Meth(acryl)säure und deren Derivate ausgewählt sind.
10. Verfahren zu Polymerisation von ungesättigten Monomeren, dadurch gekennzeichnet, daß die Monomeren in einem nicht-wässerigen Lösungsmittel gelöst, die Temperatur anschließend auf weniger als 80 °C, vorzugsweise weniger als 70 °C angehoben, mit einem Startersystem nach Anspruch 1 versetzt und die Reaktion so gestartet wird.
11. Verwendung von Mischungen wie in Anspruch 1 beschrieben zum Starten von Polymerisationsreaktionen von ungesättigten Monomeren in nicht-wässerigen Lösungsmittel.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/004591A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F4/40 C08F2/06 C08F20/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2 686 775 A (HOWARD JR EDWARD G) 17 August 1954 (1954-08-17) page 1, column 1, line 35 – line 45 example 12 claims 1,6	1-7,9-11
X	US 4 327 196 A (WEST ROBERT W ET AL) 27 April 1982 (1982-04-27) column 2, line 35 – line 47 column 3, line 18 – line 34 column 4, line 1 – line 3 column 4, line 14 – line 17 example 1	1-7,10, 11
A	US 3 607 849 A (BUNING ROBERT ET AL) 21 September 1971 (1971-09-21) column 2; example 1 claims	1-11
-/-		

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 August 2004

Date of mailing of the international search report

01/09/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Thomas, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/004591

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 123 066 A (PENNWALT CORP) 31 October 1984 (1984-10-31) the whole document -----	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/004591

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 2686775	A	17-08-1954	NONE			
US 4327196	A	27-04-1982	AT AU AU BR CA DE DK EP ES FI JP JP JP NO PT ZA	19642 T 552605 B2 7862981 A 8108291 A 1197947 A1 3174590 D1 567981 A 0055087 A1 8300819 A1 814034 A ,B, 1218079 C 57128724 A 58049577 B 814379 A ,B, 74179 A ,B 8108833 A		15-05-1986 12-06-1986 01-07-1982 05-10-1982 10-12-1985 12-06-1986 23-06-1982 30-06-1982 01-02-1983 23-06-1982 17-07-1984 10-08-1982 05-11-1983 23-06-1982 01-01-1982 24-11-1982
US 3607849	A	21-09-1971	NONE			
EP 0123066	A	31-10-1984	US AT AU BR CA DE DK EP ES IL IN JP JP JP MX PH ZA	4435525 A 37893 T 2512284 A 8401373 A 1217900 A1 3474560 D1 86884 A 0123066 A1 8600646 A1 70936 A 162023 A1 1790648 C 4079370 B 59184230 A 166340 B 19265 A 8401968 A		06-03-1984 15-10-1988 04-10-1984 06-11-1984 07-02-1987 17-11-1988 29-09-1984 31-10-1984 16-01-1986 31-12-1987 19-03-1988 29-09-1993 15-12-1992 19-10-1984 29-12-1992 21-02-1986 30-01-1985

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/004591

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08F4/40 C08F2/06 C08F20/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2 686 775 A (HOWARD JR EDWARD G) 17. August 1954 (1954-08-17) Seite 1, Spalte 1, Zeile 35 – Zeile 45 Beispiel 12 Ansprüche 1,6	1-7,9-11
X	US 4 327 196 A (WEST ROBERT W ET AL) 27. April 1982 (1982-04-27) Spalte 2, Zeile 35 – Zeile 47 Spalte 3, Zeile 18 – Zeile 34 Spalte 4, Zeile 1 – Zeile 3 Spalte 4, Zeile 14 – Zeile 17 Beispiel 1	1-7,10, 11
A	US 3 607 849 A (BUNING ROBERT ET AL) 21. September 1971 (1971-09-21) Spalte 2; Beispiel 1 Ansprüche	1-11
	----- ----- ----- ----- -----	-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderer Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

25. August 2004

01/09/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL – 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Thomas, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHTInternationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/004591**C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 123 066 A (PENNWALT CORP) 31. Oktober 1984 (1984-10-31) das ganze Dokument -----	1-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/004591

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2686775	A	17-08-1954	KEINE		
US 4327196	A	27-04-1982	AT 19642 T AU 552605 82 AU 7862981 A BR 8108291 A CA 1197947 A1 DE 3174590 D1 DK 567981 A EP 0055087 A1 ES 8300819 A1 FI 814034 A ,B, JP 1218079 C JP 57128724 A JP 58049577 B NO 814379 A ,B, PT 74179 A ,B ZA 8108833 A		15-05-1986 12-06-1986 01-07-1982 05-10-1982 10-12-1985 12-06-1986 23-06-1982 30-06-1982 01-02-1983 23-06-1982 17-07-1984 10-08-1982 05-11-1983 23-06-1982 01-01-1982 24-11-1982
US 3607849	A	21-09-1971	KEINE		
EP 0123066	A	31-10-1984	US 4435525 A AT 37893 T AU 2512284 A BR 8401373 A CA 1217900 A1 DE 3474560 D1 DK 86884 A EP 0123066 A1 ES 8600646 A1 IL 70936 A IN 162023 A1 JP 1790648 C JP 4079370 B JP 59184230 A MX 166340 B PH 19265 A ZA 8401968 A		06-03-1984 15-10-1988 04-10-1984 06-11-1984 07-02-1987 17-11-1988 29-09-1984 31-10-1984 16-01-1986 31-12-1987 19-03-1988 29-09-1993 15-12-1992 19-10-1984 29-12-1992 21-02-1986 30-01-1985